

Title	超微粉體生成に關する膠質學的研究(第1報)：電子顯微鏡及びX線による粒度測定の比較
Author(s)	水渡, 英二
Citation	京都大学化研講演集 (1949), 18: 115-117
Issue Date	1949-07-05
URL	http://hdl.handle.net/2433/73914
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

影からみて略球狀に近いことが分る。ウィールスがすべて一様に充實した球狀を呈していないことは上述の球菌と同所見である。

3) 腦炎ウィールス 無數に單在するウィールスの外に双球菌様配列, 連鎖狀配列, 更に標本によつては多數のウィールスよりなる自然凝集像を認める。大きさは $40\text{m}\mu$ のもの最も多く, 稀に $20\text{m}\mu$ 或いはそれより小さいものも認められる。此のウィールスも亦略球狀に近い形狀を有する。

文 献

- 1) Bobley C. Williams and Ralph W. G. Wyckoff : Application of Metallic Shadow-Casting to Microscopy J. Applied physics, **17**, 23, (1946)
- 2) Robley C. Williams and Ralph W. G. Wyckoff : Electron Shadow Micrography of Virus particles. Proc. Soc. Exp. Biol. and Med. **58**, 265, (1945)
- 3) 東昇：インフルエンザウィールスの電子顯微鏡的研究, 日本細菌學雜誌 **2** (1) 21 (昭22)
- 4) 東昇：電子顯微鏡による細菌, スピロヘータ特にウィールス, リケツチアの研究, 最新醫學 **2** (8) 1 (昭22)

(昭和24年3月5日受理)

超微粉體生成に關する膠質學的研究

(第1報) 電子顯微鏡及びX線による粒度測定の比較

Colloid-chemical Studies on the Formation of Ultrafine Powder

(I) Particle Size Determination by Electron Microscope and X-Ray Line Broadening

水 渡 英 二

Eiji Suito

粉體粒子の問題は染料材料, 顔料, 研磨剤, 電極材料, ゴム及び紙の充鎮剤等工業的に重要であり, 場合により極く細かいしかも均一な一定粒度の粉體を製造することが必要である。 0.1μ 以下の非常に細かい粉體を超微粉體と呼ぶこととする。従來この大きさは膠質學にて取扱われた處にて, 特に濕式法にて超微粉體を生成する場合には膠質粒子生成原因の基本問題とも關連し興味がある。濕式法の一例として沈降性鹽類 (特に CaCO_3) の生成反應に於て反應條件と生成した粉體 (結晶) の粒度及び性質との關係を明らかにしようとする。第1報に於ては超微粉體の粒度測定特に電子顯微鏡による觀察及びX線分析により得られた結果の比較をする。

1) 粒子分析法

一般に現在知られている粒子の粒度測定法は次の如くである。

- a. 力 學 的 方 法 ; (1) 篩別法 (2) 簸別法 (3) 沈降法 (4) 遠心法
- b. 光 學 的 方 法 ; (5) 光學顯微鏡 (6) 限外顯微鏡 (7) 電子顯微鏡 (8) X線又は電子回析 (9) 光散亂を用いる法
- c. 物理化學的方法 ; (10) 滲透壓 (11) 擴散 (12) 電氣泳動を用いる法 (13) 吸着法 (14) 流通法

この内超微粉體に用い得るものは(4), (6)~(13)であるが、粒子形状の解るのは(7)のみにて他は殆んど平均粒度が解るに過ぎない。(8)は同時に結晶形が解る利點がある。

2) 光學及び電子顯微鏡による觀察結果

扱て、試料として次報の如き方法により生成した CaCO_3 の内代表的な3種(A, B, C)を選んで用いた。その光學顯微鏡及び電子顯微鏡による觀察の主なる結果は次の如くである。

試料	光 學 顯 微 鏡	電 子 顯 微 鏡
A	よく發した柱狀六面體結晶 長さ6~9 μ , 徑2~3 μ	—
B	細かい結晶(形は不明) 大きさ1~2 μ	板狀菱形結晶 大きさ0.5~2 μ
C	粒子として觀察不能	斜方六面體結晶 大きさ0.03~0.05 μ

次に粒度分布曲線を求めた。沈降法(Wigener 裝置, 沈降距離 25cm, 解膠劑として焦性磷酸ソーダ 0.005M) より得た粒子徑頻度曲線では極大粒子徑は試料 A は 7.3 μ , 試料 B は 1.7 μ であつた。試料 C に就いてはこの方法による測定は困難であるが、強いて求めたるに 0.7 μ となつた。一方電子顯微鏡寫真を用い 400 個の粒子に就いて分布曲線を書いた結果(重量%として) 0.03~0.09 μ , 極大 0.055 μ の値を得た。兩結果が大いに異なることから逆に 0.5 μ 以下の粒子徑の粒子に對しては沈降法を用いられないことが示された。

3) X線回析による結果

$\text{CuK}\alpha$ 線を用い Debye-Scherrer 法により X 線迴析寫真を撮影し、更に光度計により光度曲線を書いた。それより計算した格子間距離 d は次の如くである。

試 料	$d(\text{\AA})$	$D(\text{\AA})$
A	3.104 2.556 2.245 2.103 1.927 1.619	463
B	3.104 2.528 2.337 2.154 1.924	463
C	3.080 2.588 2.324 2.097 1.927 1.593	328

一般に CaCO_3 には方解石 Calcite (體心菱面體格子) 霏石 Aragonite (斜方單位格子) 及び $\mu\text{-CaCO}_3$ とがあるが、格子間距離を比較すると試料 A, B, C. 共に Calcite である。

次に 5 番目の線が最も顯著に現われるのでその半減幅 B の値から Scherrer 式

$$B = 0.94 \frac{\lambda}{D} \cdot \frac{1}{\cos \theta} + b$$

(茲に θ は Bragg 角, λ は用いた X 線の波長 (1537.4), b は装置に特有な廻析線の幅の最小値である) にて b を略し, 結晶粒子径 D を求めたるに上表の最後の行の如くである。

4) 比較考察

以上の如く A.B.C. 3 種の試料は顯微鏡的觀察では大いに粒度が異なるにもかかわらず, X 線分析では略等しい結果となつた。試料 C に就いては兩方法の結果が略一致している。これが試料 A 及び B の粒子の基本結晶體であるとも考えられる。更に最近の電子顯微鏡觀察と X 線分析との測定比較のの例⁹⁾を併せ考察を試みたが詳細は省略する。要するに試料 C の如き超微細粒子の粒度測定には電子顯微鏡と X 線廻析の併用が有効であり, 粉體粒子の微細構造を考慮する必要があると思う。

電子顯微鏡寫眞は島津製作所及び日立中央研究所, X 線寫眞は當所平田研究室に依頼した。各位の御厚意に感謝する。

文 献

- 1) L. S. Birks & H. Friedman: J. App. Phy. **17** (1946) 687
J. T. McCartney & R. B. Anderson: ibid **18** (1947) 902.
鯉島, 赤松等: 膠質學の展望 **1** (1948) 270 等
(昭和 24 年 2 月 23 日 受理)

超微粉體に関する膠質學的研究

(第 2 報) 超微細沈降性鹽類の生成反應

Colloid-chemical Studies on the Formation of Ultrafine Powder

(II) Formation of Ultrafine Precipitate of Salt

水 渡 英 二・荒 川 正 文

Eiji Suito and Masafumi Arakawa

超微細沈降性鹽類の生成反應の第一例として超微細炭酸カルシウムの生成反應を研究した。超微細炭酸カルシウムの生成に就いては從來二三の文献があるのみである。例へば炭酸加里と醋酸カルシウムとの溶液から卵白の添加により生じた沈澱をアルコールで洗滌して得た報告¹⁾ 稀薄炭酸アンモニウム溶液と稀薄鹽化カルシウム溶液とを室温で (15~29°C) 反應させて μ - CaCO_3 又は Vaterite と思われる膠質沈澱を得た報告²⁾ 等がある。以上の如く從來得られた超微細炭酸カルシウムは總て實驗室的操作によるもので, これを工業的に行うには多くの困難を伴う。本實驗では成可く工業的に即した反應即ち本邦の天然資源として多く存在する石灰石